

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

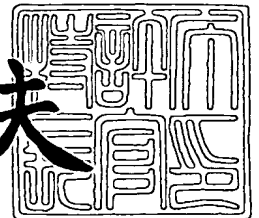
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 4 4 1 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 4 4 1 7]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K0009106

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 2/00
C08F 2/44
C08F 20/06

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸系共重合体及び製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 福原 広二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 中野 真人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 - 2 - 2 株式会社日本触媒内

【氏名】 藤澤 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 山口 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸系共重合体及び製造方法

【特許請求の範囲】

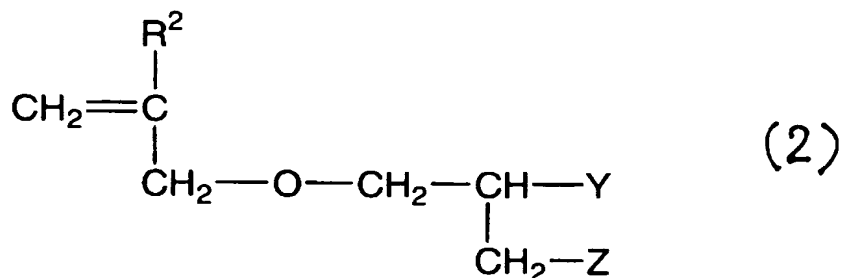
【請求項 1】 下記一般式 (1) で示す (メタ) アクリル酸系単量体 (A) 由来の構成単位 (a) 及び、モノエチレン性不飽和単量体 (B) 由来の構成単位 (b) を有する共重合体において、前記構成単位 (b) が、下記一般式 (2) で示す (メタ) アリルエーテル系単量体 (B 1) 由来の構成単位 (b 1) を少なくとも 1 種類以上含み、かつ、前記構成単位 (a) と前記構成単位 (b 1) の相互割合が、前記構成単位 (a) 60～98 モル%、前記構成単位 (b 1) 2～40 モル% であって、重量平均分子量が 500～4000 の範囲にあり、共重合体末端に (亜) リン酸基を有しており、全リン量の 90% 以上が、共重合体末端の (亜) リン酸基のリンであることを特徴とする (メタ) アクリル酸系共重合体。

【化 1】



(式中、R¹ は、水素原子またはメチル基を表し、X は、水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表す)

【化 2】



(式中、R²は、水素原子またはメチル基を表し、YおよびZは、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸基(但し、1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい)を表す)

【請求項 2】下記一般式(1)で示す(メタ)アクリル酸系単量体(A)及び、モノエチレン性不飽和単量体(B)の共重合体を、次亜リン酸(塩)を用いて製造するに際して、前記モノエチレン性不飽和単量体(B)として、下記一般式(2)で示す(メタ)アリルエーテル系単量体(B1)を少なくとも用い、かつ、前記(メタ)アクリル酸系単量体(A)と前記(メタ)アリルエーテル系単量体(B1)の相互割合を、前記(メタ)アクリル酸系単量体(A)60～98モル%、前記(メタ)アリルエーテル系単量体(B1)2～40モル%とし、共重合に際し、重合系内への次亜リン酸(塩)の供給開始時期を、開始剤の供給開始時期より早くすることを特徴とする(メタ)アクリル酸系共重合体の製造方法。

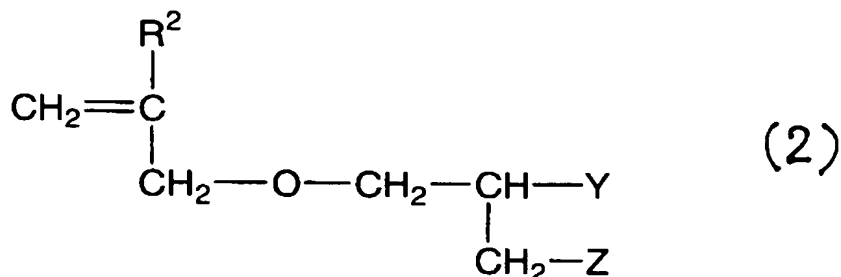
【化 3】



(式中、R¹は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、水素原子、金属原子、

アンモニウム基または有機アミン基を表す)

【化4】



(式中、R²は、水素原子またはメチル基を表し、YおよびZは、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸基(但し、1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい)を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、水処理剤、スケール防止剤、防食剤、掘削用添加剤、土壌処理剤、分散剤、洗剤ビルダー等に好適に用いられる(メタ)アクリル酸系共重合体及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、(メタ)アクリル酸系ポリマー等の水溶性重合体のうち、低分子量のものは、その優れたキレート能や分散能を利用して、無機顔料や金属イオン等の分散剤やスケール防止剤、防食剤、あるいは洗剤ビルダー等に好適に用いられている。リンを含有する低分子量の(メタ)アクリル酸系ポリマーについての従来技術を挙げると、例えば、(メタ)アクリル酸1モルに対して0.002~0.2モルの比率の次亜リン酸(塩)を逐次導入して、重合体構造中にリン原子を0.08wt%以上の比率で含有する重合度5~500の(メタ)アクリル酸系重合体からなる耐熱性スケール防止剤(特許文献1参照)があるが、これは(メタ)アクリル酸の単独重合体である。

【0003】

また、アクリル酸ナトリウム、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムを、次亜リン酸ナトリウム存在下で共重合した重合体を含む、腐食防止剤（特許文献2参照）があるが、10モル%と多量の次亜リン酸塩を用いており、次亜リン酸の残存量が多くなる。

【0004】

不飽和カルボン酸系単量体に対して、次亜リン酸（塩）を逐次導入して腐食抑制剤（特許文献3参照）を製造しているが、特定構造の（メタ）アリルエーテル系単量体の使用例はない。

アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムを、次亜リン酸（塩）を逐次導入して重合した（メタ）アクリル酸系水溶性重合体の製造方法（特許文献4参照）があるが、分子量範囲が2万～6万となっている。

【特許文献1】

特開昭61-293599号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開昭62-214186号公報（参考例1）

【特許文献3】

特開平3-163191号公報（第2表、第3表）

【特許文献4】

特開平6-263803号公報（実施例7）

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

以前、（メタ）アクリル酸系重合体の主鎖末端にスルホン酸基を導入することによって、キレート能や分散能とともに優れた耐ゲル性能をも発現させることを見だし、これを特開平11-315115号公報に報告している。しかし、末端にスルホン酸基を導入した（メタ）アクリル酸系重合体は、従来の重合体に

比べると良好な耐ゲル性を示すが、より高硬度の水中イオン濃度が非常に高い水系においては、さらに優れた耐ゲル性能を発揮する重合体が求められていた。

【0006】

従って、本発明の課題は、良好なキレート能および分散能を有するとともに、より優れた耐ゲル性を発揮し、また海水中等、塩濃度の高い水系においても有効な性能を示す、(メタ) アクリル酸系共重合体及び製造方法を提供することにある。より具体的には、より厳しい条件で使用されても、良好な物性ととも、水処理剤、スケール防止剤、掘削用添加剤、分散剤、洗剤ビルダー等の用途で要求される優れた耐ゲル化能を発揮する(メタ) アクリル酸系共重合体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、(メタ) アクリル酸系単量体と、特定の(メタ) アリルエーテル系単量体とを、特定の割合で含んでなる単量体成分を特定の重合条件で共重合させ、主鎖末端に(亜) リン酸基を導入することによって、前記(メタ) アリルエーテル系単量体由来の構成単位中にある側鎖のスルホン酸基と、主鎖末端に導入された(亜) リン酸基との相乗効果により、性能を著しく向上させることができることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の(メタ) アクリル酸系共重合体は、下記一般式(1)で示す(メタ) アクリル酸系単量体(A)由来の構成単位(a)及び、モノエチレン性不飽和単量体(B)由来の構成単位(b)を有する共重合体において、前記構成単位(b)が、下記一般式(2)で示す(メタ) アリルエーテル系単量体(B1)由来の構成単位(b1)を少なくとも1種類以上含み、かつ、前記構成単位(a)と前記構成単位(b1)の相互割合が、前記構成単位(a) 60～98モル%、前記構成単位(b1) 2～40モル%であって、重量平均分子量が500～4000の範囲にあり、共重合体末端に(亜) リン酸基を有しており、全リン量の90%以上が、共重合体末端の(亜) リン酸基のリンであることを特徴とする。

【0008】

【化5】

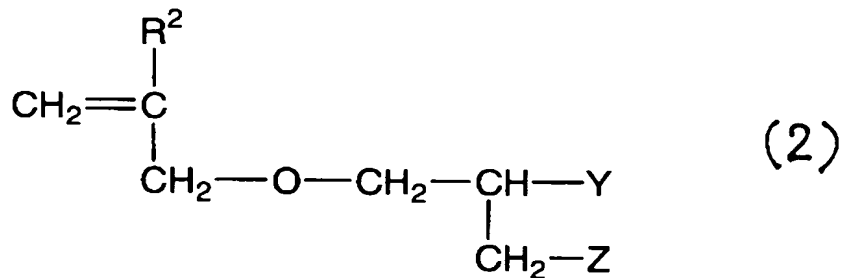


【0009】

(式中、R¹は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表す)

【0010】

【化6】



【0011】

(式中、R²は、水素原子またはメチル基を表し、YおよびZは、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸基（但し、1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい）を表す)

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法は、下記一般式（1）で示す（メタ）アクリル酸系単量体（A）とモノエチレン性不飽和単量体（B）とを

含む単量体成分を、連鎖移動剤として次亜リン酸（塩）を用いて共重合させる、
（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法において、前記モノエチレン性不飽和
単量体（B）として、下記一般式（2）で示す（メタ）アリルエーテル系単量体
（B1）を少なくとも用い、かつ、前記（メタ）アクリル酸系単量体（A）と前
記（メタ）アリルエーテル系単量体（B1）の相互割合が、前記（メタ）アクリ
ル酸系単量体（A）60～98モル%、前記（メタ）アリルエーテル系単量体（
B1）2～40モル%とし、共重合に際し、重合系内への次亜リン酸（塩）の供
給開始時期を、開始剤の供給開始時期より早くすることを特徴とする。

【0012】

【化7】

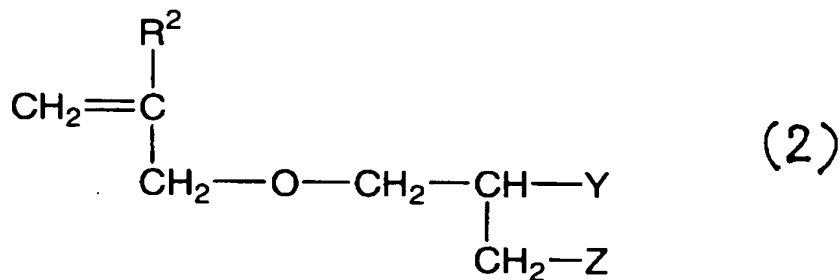


【0013】

（式中、R1は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、水素原子、金属原子、
アンモニウム基または有機アミン基を表す）

【0014】

【化 8】



【0015】

(式中、R²は、水素原子またはメチル基を表し、YおよびZは、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸基（但し、1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい）を表す)

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体は、前記一般式（1）で示す（メタ）アクリル酸系単量体（A）由来の構成単位（a）及び、モノエチレン性不飽和単量体（B）由来の構成単位（b）を有する共重合体であり、かつ、主鎖末端に（亜）リン酸基を有している（メタ）アクリル酸系共重合体である。前記（メタ）アクリル酸系単量体（A）は前記一般式（1）で示されるものであるが、一般式（1）中、Xの例である金属原子の具体例としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アミン基の具体例としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。前記（メタ）アクリル酸系単量体（A）の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらの塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）が挙げられ、これらの中でも特に、アクリル酸、アクリル酸ナトリウムが好ましい。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

前記モノエチレン性不飽和単量体 (B) としては、前記 (メタ) アクリル酸系単量体 (A) と共重合可能なものであれば特に制限はないが、少なくとも前記一般式 (2) で示される (メタ) アリルエーテル系単量体 (B 1) を含んでいることが必要である。前記 (メタ) アリルエーテル系単量体 (B 1) を示す一般式 (2) 中、Y および Z の例であるスルホン酸基のうち、金属塩の具体例としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の塩が挙げられ、有機アミン基の塩の具体例としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。前記 (メタ) アリルエーテル系単量体 (B 1) の具体例としては、例えば、3-(メタ) アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸およびその塩、3-(メタ) アリルオキシ-1-ヒドロキシ-2-プロパンスルホン酸およびその塩等が挙げられ、これらの中でも特に、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウムが好ましい。これらは、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0018】

本発明の (メタ) アクリル酸系共重合体においては、前記 (メタ) アクリル酸系単量体 (A) 由来の構成単位 (a) と、前記 (メタ) アリルエーテル系単量体 (B 1) 由来の構成単位 (b 1) との相互割合が、前記構成単位 (a) 60~98 モル%、前記構成単位 (b 1) 2~40 モル%であることが必要である。好ましくは、構成単位 (a) 65~95 モル%、構成単位 (b 1) 5~35 モル%、より好ましくは、構成単位 (a) 70~92 モル%、構成単位 (b 1) 8~30 モル%、さらに好ましくは、構成単位 (a) 75~90 モル%、構成単位 (b 1) 10~25 モル%である。前記構成単位 (a) が 98 モル%よりも多く、前記構成単位 (b 1) が 2 モル%よりも少ないと、耐ゲル化能が低くなり、例えばカルシウムイオン等の硬度成分が多い水系においてスケール防止剤等として用いた場合に、ポリマーがゲル化して沈殿しやすく、その性能を発揮できなくなる。一方、前記構成単位 (a) が 60 モル%よりも少なく、前記構成単位 (b 1) が 40 モル%よりも多いと、キレート能や分散能が低下するので、例えば分散剤等としての本来の性能が発揮し得なくなる。

【0019】

本発明の(メタ)アクリル酸系共重合体は、少なくとも前記構成単位(a)と前記構成単位(b1)とを前記の比率で有していればよく、これらのほかに、前記(メタ)アリルエーテル系単量体(B1)以外の単量体(B2)由来の構成単位(b2)をも含んでいてもよい。この場合、構成単位(b2)の割合は、全構成単位の20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下であるのがよい。この単量体(B2)としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸等のスルホン酸系単量体、およびそれらの塩；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニルオキサゾリドン等のN-ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のアミド系単量体；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；3-(メタ)アリルオキシ-1,2-ジヒドロキシプロパン、3-アリルオキシ-1,2-ジヒドロキシプロパン、3-アリルオキシ-1,2-ジヒドロキシプロパンにエチレンオキシドを1~200モル付加させた化合物(3-アリルオキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシエチレンエーテルプロパン等)、(メタ)アリルアルコール、(メタ)アリルアルコールにエチレンオキシドを1~100モル付加させた化合物等のアリルエーテル系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；イソプレノール、イソプレノールにエチレンオキシドを1~100モル付加させた化合物等のイソプレン系単量体；等が挙げられる。

【0020】

本発明の(メタ)アクリル酸系共重合体は、重量平均分子量が500~4,000の範囲にあることが必要である。好ましくは800~3,500であり、より好ましくは1,000~3,000である。重量平均分子量が500未満であるとキレート能が低くなり、一方4,000を越えると溶解性が低下する可能性

があるので、いずれも場合も、例えば、水処理剤、スケール防止剤、掘削用添加剤、分散剤、洗剤ビルダー等の用途において所望の性能を発揮し得なくなる。

【0021】

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法は、前記（メタ）アクリル酸系単量体（A）と前記モノエチレン性不飽和単量体（B）とを含む単量体成分を共重合させる際に、該モノエチレン性不飽和単量体（B）として少なくとも前記（メタ）アリルエーテル系単量体（B1）を用いるものである。

【0022】

前記（メタ）アクリル酸系単量体（A）と、前記（メタ）アリルエーテル系単量体（B1）との相互割合が、前記単量体（A）60～98モル%、前記単量体（B1）2～40モル%であることが必要である。好ましくは、単量体（A）65～95モル%、単量体（B1）5～35モル%、より好ましくは、単量体（A）70～92モル%、単量体（B1）8～30モル%、さらに好ましくは、単量体（A）75～90モル%、単量体（B1）10～25モル%である。前記単量体（A）が98モル%よりも多く、前記単量体（B1）が2モル%よりも少ないと、耐ゲル化能が低くなり、例えばカルシウムイオン等の硬度成分が多い水系においてスケール防止剤等として用いた場合に、ポリマーがゲル化して沈殿しやすく、その性能を発揮できなくなる。一方、前記単量体（A）が60モル%よりも少なく、前記単量体（B1）が40モル%よりも多いと、キレート能や分散能が低下するので、例えば分散剤等としての本来の性能が発揮し得なくなる。

【0023】

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法においては、共重合の際に次亜リン酸（塩）を用いることが必要であり、重合系内への次亜リン酸（塩）の供給開始時期を、開始剤の供給開始時期より早くすることが重要である。使用する次亜リン酸（塩）の一部を初期仕込みするのではなく、重合の開始時に、開始剤の供給より先に、次亜リン酸（塩）が重合系内に供給されることが重要であり、これによって実質的に、共重合体末端に（亜）リン酸基を効率的に導入することができる。次亜リン酸（塩）の一部を初期仕込みにすると、所定の温度まで昇温させる間に不必要な熱が加わることで次亜リン酸（塩）が分解する恐れがあり

、また、重合系内への次亜リン酸（塩）の供給が、開始剤の供給と同時、若しくは後になると高分子量の共重合体が生成し易くなる。

【0024】

前記次亜リン酸（塩）の使用量は、全単量体成分に対して1～20モル%とすることが好ましい。より好ましくは2～15モル%、さらに好ましくは5～10モル%である。次亜リン酸（塩）の使用量が、全単量体成分に対して1モル%未満であると、主鎖末端に（亜）リン酸基を有する共重合体が少なくなり、20モル%を越えると、残存する次亜リン酸（塩）が増加するばかりではなく、経済的にも不利となる。

【0025】

前記共重合体の製造に際しては、通常使用されている開始剤を用いることができる。例えば、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕等のアゾ化合物；過酸化水素、tert-ブチルヒドロキシパーオキシド等の過酸化物；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩等から選ばれる1種または2種以上の開始剤を、単量体成分に対し0.001～10重量%用いるが、本発明においては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩を用いることが、重合率向上、残存モノマー量低減の点から好ましい。

【0026】

前記共重合に際しては、開始剤の供給より先に、次亜リン酸（塩）が重合系内に供給されることが重要であり、次亜リン酸（塩）、前記各単量体成分、開始剤は、それぞれ所定の滴下時間をかけて別々に連続滴下または分割投入することが好ましい。滴下時間は、適宜設定すればよいが、好ましくは30～480分、さらに好ましくは45～300分とするのがよい。滴下時間が長すぎると、生産性が低下する傾向があり、一方、滴下時間が短すぎると、重合体末端への（亜）リン酸基の導入が効果的に行えなくなるので、いずれも好ましくない。また、前述の各成分の滴下に際しては、滴下速度は特に限定されるものではなく、例えば、滴下開始から終了まで一定速度であってもよいし、必要に応じて時間の経過に伴

い滴下速度を変化させてもよい。

【0027】

前記単量体成分を共重合させる際の共重合方法としては、公知の共重合方法、例えば、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等を用いることができ、特に限定されない。前記共重合の際の反応温度は、特に限定されないが、好ましくは50～150℃、より好ましくは70～120℃であり、最も好ましくは用いる溶媒の還流温度とするのがよい。反応温度が50℃未満であると、共重合反応性が低下し、未反応モノマーが増加する等の傾向があり、一方、150℃を越えると、副反応が多くなり、反応制御が困難になる等の傾向があり、好ましくない。なお、前記共重合反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、大気下で行ってもよい。

【0028】

前記共重合反応の際の溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水や、イソプロピルアルコール等の炭素数1～4のアルコールの中から選ばれたものが好ましく、これらは単独溶媒であっても混合溶媒であってもよい。最も好ましくは、有機溶媒を含まない水である。前記共重合に際しては、反応系内に投入する全ての固形成分が、35%以上の濃度となるように行うことが、生産性向上の点から好ましい。すなわち、重合反応が終了した時点での固形分濃度が35%以上とになっていることが好ましい。本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体は、キレート能、分散能および耐ゲル性能に優れたものであるので、例えば、冷却水系、ボイラー水系、地熱水系、オイルフィード水系、集塵水系、製紙水系、鉍物の精錬水系等におけるスケール防止剤；有機・無機顔料、土・鉍物等の無機物等の分散剤；洗剤用等のビルダー；繊維処理剤；等の用途において好適に使用することができる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。また、実施例及び比較例に記載の

「%」は、「重量%」を示している。以下の実施例、比較例で得られた重合体の重量平均分子量 (M_w)、 ^{31}P -NMR、及び耐ゲル化能は以下の方法により評価した。

[1] 重量平均分子量 (M_w) 測定

以下の条件で、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。

GPC装置: Shodex SYSTEM-21 (検出器; RI, UV (220 nm))

カラム: Asahipak GF-710 HQ

Asahipak GF-310 HQ

(この順で接続)

溶離液: 酢酸ナトリウム3水和物 (試薬特級) 27.22 g に純水を加えて全量 2000 g とした水溶液に、アセトニトリル 670 g (試薬特級) を添加した溶液

流速: 0.5 ml/min

温度: 40℃

検量線作成: ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル (創和科学品)

[2] ^{31}P -NMR 測定

NMR装置: Varian 400MHz NMR

重溶媒: 重水

温度: 50℃

積算回数: 25000回以上

[3] 耐ゲル化能

500 ml トールビーカーに、脱イオン水、ほう酸-ほう酸ナトリウム pH 緩衝液、共重合体の 1% 水溶液、塩化カルシウム溶液の順に加え、pH 8.5、共重合体 100 mg 固形分/L、カルシウム硬度 500 mg CaCO_3 /L の試

験液 500 ml を調製した。このトールビーカーをポリエチレンフィルムでシールして、90℃の恒温水槽内に1時間静置した。そして、共重合体とカルシウムイオンが結合して生成するゲルによって生じる試験液の濁りを、UV波長 380 nm、50 mm の石英セルで吸光度を測定することにより検出し、得られた吸光度値によって耐ゲル化能を評価した。値が小さいほど耐ゲル化能が優れることを示す。

【実施例 1】 攪拌機、還流冷却管、温度計を備えた容量 3 L の SUS 製セパラブルフラスコに、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% アクリル酸（以下 AA と略す）水溶液 35.4 g、37% アクリル酸ナトリウム（以下 SA と略す）水溶液 709 g、25% 3-アリロキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウム（以下 HAPS と略す）水溶液 275 g、45% 次亜リン酸ナトリウム（以下 SHP と略す）水溶液 31.2 g、15% 過硫酸ナトリウム（以下 NaPS と略す）水溶液 46.8 g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 70 分間、45% SHP を 120 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0030】

得られた共重合体水溶液を分析したところ、重量平均分子量は 2,500 であり、この共重合体水溶液を 50℃で減圧乾燥して水を留去した後、重水を溶媒として ³¹P-NMR を測定したところ、ポリマー主鎖の末端に導入された（亜）リン酸基に由来するリンのピークが 30 ppm から 50 ppm に見られた。また残存の次亜リン酸ナトリウム及び、次亜リン酸ナトリウムから生成した亜リン酸ナトリウムのリンのピークが、それぞれ 11 ppm と 7 ppm 付近にあり、これらのピーク強度を比較することより、この共重合体中の全リン量の 96% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることが判った。

【実施例 2】 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 569 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、45% SHP 水溶液 42.8 g の滴下を開始し、5 分後に 80% AA 水溶液 35.4 g、37% SA 水溶液 709 g、25% HAPS 水溶液 275 g、15% NaPS 水溶液 46.8 g、を同時にそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、45% SHP を 120 分間、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 70 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0031】

得られた共重合体の重量平均分子量は 2,200 であり、³¹P-NMR よりこの共重合体中の全リン量の 94% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることが判った。

【実施例 3】 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% AA 水溶液 35.4 g、37% SA 水溶液 709 g、25% HAPS 水溶液 117 g、45% SHP 水溶液 31.2 g、15% NaPS 水溶液 46.8 g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 90 分間、45% SHP を 120 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0032】

得られた共重合体の重量平均分子量は 3,840 であり、³¹P-NMR よりこの共重合体中の全リン量の 98% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることが判った。

【実施例 4】 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% AA 水溶液 17.7 g、37% SA 水溶液 355 g、25% HAPS 水溶液 247 g、45% SHP 水溶液 18.7 g、15% NaPS 水溶液 28.1 g、をそれぞれ別々

に滴下した。滴下時間は、80%AAを120分間、37%SAを120分間、25%HAPSを90分間、45%SHPを120分間、15%NaPSを140分間とした。全ての滴下終了後、さらに30分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0033】

得られた共重合体の重量平均分子量は2,880であり、³¹P-NMRよりこの共重合体中の全リン量の96%が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

〔実施例5〕実施例1と同じ反応容器に、純水573gを予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80%AA水溶液17.7g、37%SA水溶液355g、25%HAPS水溶液472g、45%SHP水溶液31.2g、15%NaPS水溶液46.8g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80%AAを120分間、37%SAを120分間、25%HAPSを90分間、45%SHPを120分間、15%NaPSを140分間とした。全ての滴下終了後、さらに30分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0034】

得られた共重合体の重量平均分子量は1,210であり、³¹P-NMRよりこの共重合体中の全リン量の92%が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

〔実施例6〕実施例1と同じ反応容器に、純水573gを予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80%AA水溶液35.4g、37%SA水溶液709g、25%HAPS水溶液275g、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下HEAと略す）28.3g、45%SHP水溶液31.2g、15%NaPS水溶液46.8g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80%AAを120分間、37%SAを120分間、25%HAPSを90分間、HEAを120分間、45%SHPを120分間、15%N

a P S を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0035】

得られた共重合体の重量平均分子量は 2,780 であり、³¹P-NMR よりこの共重合体中の全リン量の 91% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

〔比較例 1〕 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% AA 水溶液 35.4 g、37% SA 水溶液 709 g、25% HAPS 水溶液 275 g、45% SHP 水溶液 81.1 g、15% NaPS 水溶液 46.8 g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 90 分間、45% SHP を 120 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0036】

得られた共重合体の重量平均分子量は 1,090 であり、³¹P-NMR よりこの共重合体中の全リン量の 82% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

〔比較例 2〕 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% AA 水溶液 35.4 g、37% SA 水溶液 709 g、25% HAPS 水溶液 14.8 g、45% SHP 水溶液 42.8 g、15% NaPS 水溶液 46.8 g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 90 分間、45% SHP を 120 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0037】

得られた共重合体の重量平均分子量は 3,800 であり、 ^{31}P -NMR よりこの共重合体中の全リン量の 92% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

【0038】

〔比較例 3〕 実施例 1 と同じ反応容器に、純水 573 g を予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、攪拌下、沸点還流状態の系中に、80% AA 水溶液 17.7 g、37% SA 水溶液 355 g、25% HAPS 水溶液 996 g、45% SHP 水溶液 18.7 g、15% NaPS 水溶液 46.8 g、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、80% AA を 120 分間、37% SA を 120 分間、25% HAPS を 90 分間、45% SHP を 120 分間、15% NaPS を 140 分間とした。全ての滴下終了後、さらに 30 分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、共重合体水溶液を得た。

【0039】

得られた共重合体の重量平均分子量は 2,620 であり、 ^{31}P -NMR よりこの共重合体中の全リン量の 95% が、共重合体に結合している（亜）リン酸基となっていることがわかった。

表 1 に、実施例 1～6 及び比較例 1～3 によって得られた共重合体の性状をまとめた。また、実施例 1 で得られた共重合体及び、次亜リン酸ナトリウムの ^{31}P -MNR チャートを、それぞれ図 1 及び、図 2 に示す。

【0040】

【表 1】

	(メタ)アクリル酸系 単量体 (A)	(メタ)アリルエーテル系 単量体 (B1)	重量平均 分子量	重合体中 のリン量	耐ゲル化能
	mol%	mol%	Mw	%	
実施例 1	91	9	2,500	96	0.004
実施例 2	91	9	2,200	94	0.006
実施例 3	96	4	3,840	98	0.011
実施例 4	85	15	2,880	96	0.003
実施例 5	75	25	1,210	92	0.002
実施例 6	90	10	2,780	91	0.008
比較例 1	91	9	1,090	82	0.041
比較例 2	99.5	0.5	3,800	92	0.086
比較例 3	58	42	2,620	95	0.039

【0041】

【発明の効果】

本発明によって、(メタ)アリルエーテル系単量体由来の構成単位と、末端に導入された(亜)リン酸基との相乗効果により優れた耐ゲル性を発揮しうる、(メタ)アクリル酸系共重合体及びその製造方法を提供することができる。本発明の(メタ)アクリル酸系共重合体は、キレート能、分散能および耐ゲル性能に優れたものである。例えば、冷却水系、ボイラー水系、地熱水系、オイルフィールド水系、集塵水系、製紙水系、鉱物の精錬水系等におけるスケール防止剤；有

機・無機顔料、土・鉱物等の無機物等の分散剤；洗剤用等のビルダー；繊維処理剤；等の用途において好適に使用することができる。

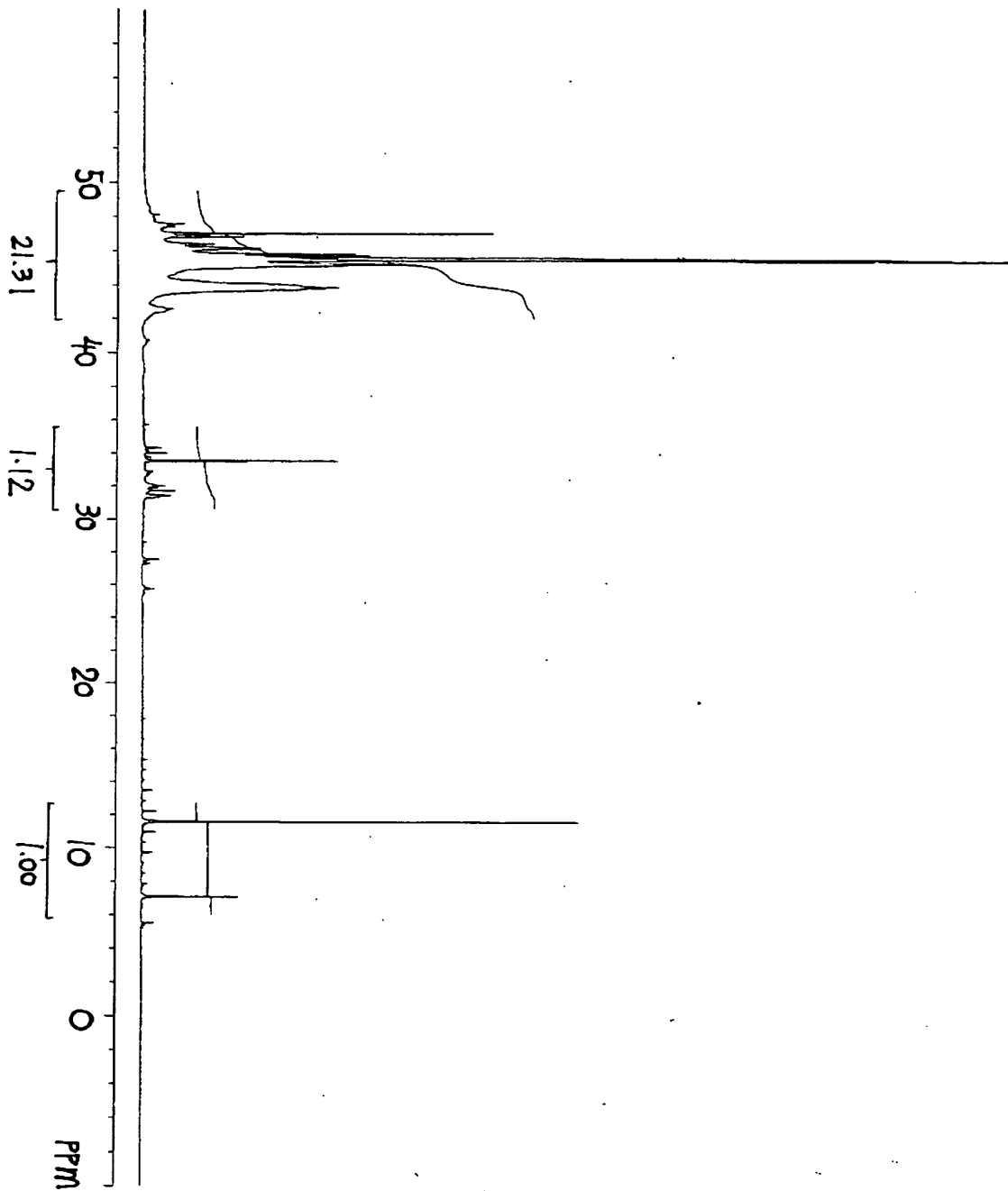
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた共重合体の 31P-NMR チャートである。

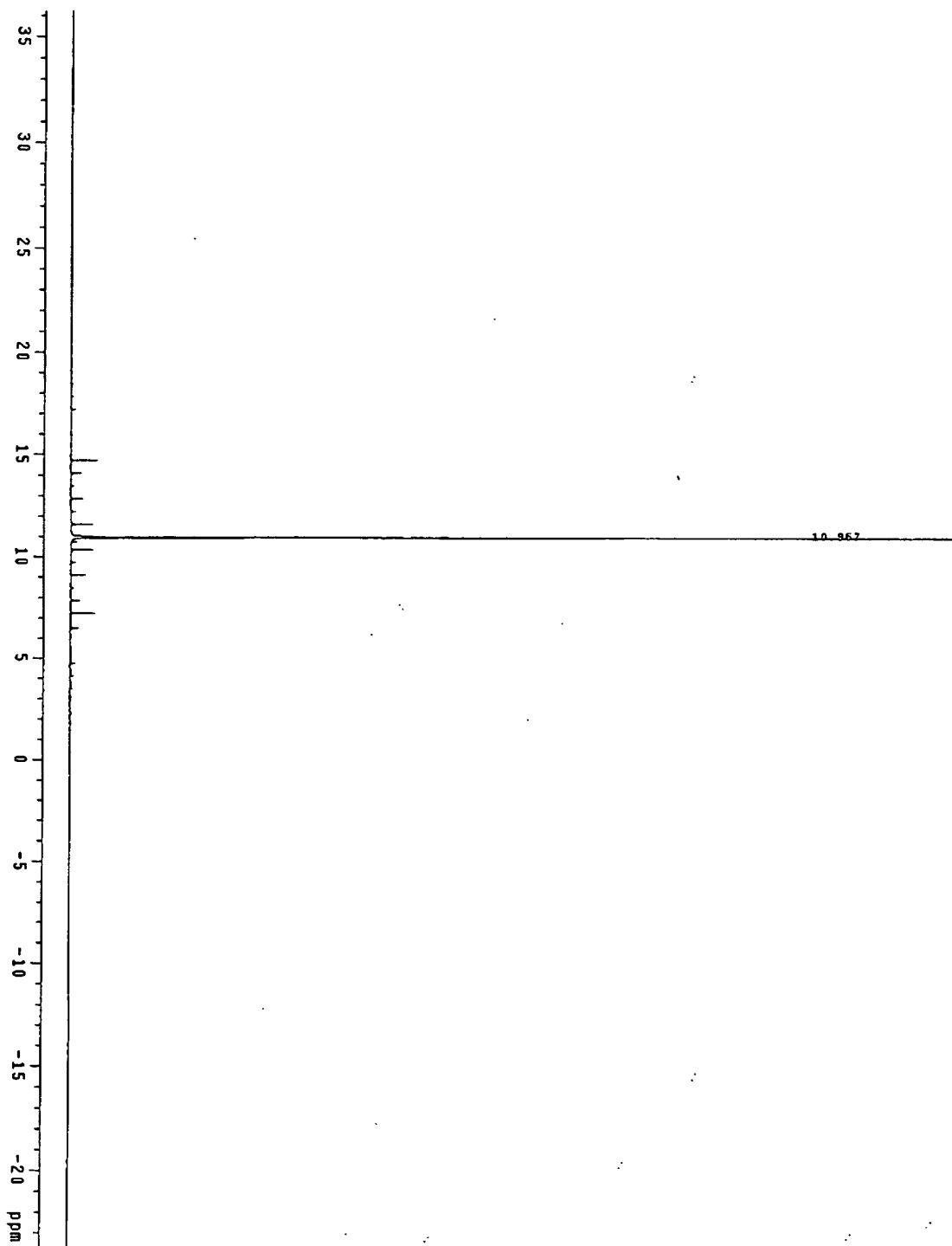
【図 2】 次亜リン酸ナトリウムの 31P-NMR チャートである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

本発明の課題は、良好なキレート能および分散能を有するとともに、より優れた耐ゲル性を発揮し、また海水中等、塩濃度の高い水系においても有効な性能を示す、（メタ）アクリル酸系共重合体及び製造方法を提供することにある。

【解決手段】

（メタ）アクリル酸系単量体と、特定の（メタ）アリルエーテル系単量体とを、特定の割合で含んでなる単量体成分を特定の重合条件で共重合させ、主鎖末端に（亜）リン酸基を導入することによって、前記（メタ）アリルエーテル系単量体由来の構成単位中にある側鎖のスルホン酸基と、主鎖末端に導入された（亜）リン酸基との相乗効果により、性能を著しく向上させることができた。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 4 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

住所変更

住 所
氏 名

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
株式会社日本触媒